

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-315147

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月22日

B 01 J 23/88

35/10

C 07 C 47/22

3 0 1

Z-8017-4G

G-7158-4G

A-8018-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 12 頁)

⑭ 発明の名称 メタクロレイン合成用触媒および再現性に優れたその製造方法

⑮ 特 願 昭62-150112

⑯ 出 願 昭62(1987)6月18日

⑰ 発 明 者 小 野 寺 秀 夫 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

⑱ 発 明 者 青 木 幸 雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

⑲ 発 明 者 和 田 正 大 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

メタクロレイン合成用触媒および再現性に優れたその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 比表面積が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、その細孔容積が $0.1 \sim 1.0 \text{ cc/g}$ の範囲内にあり、かつ、その細孔径分布において細孔径直径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、および $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 未満の範囲にそれぞれ集中した分布を有することを特徴とするイソブチレン或はターシャリーブタノールを接触気相酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造するために用いる下記一般式で示される触媒。

$\text{Mo}_a \text{W}_b \text{Bi}_c \text{Fe}_d \text{A}_e \text{B}_f \text{C}_g \text{D}_h \text{O}_x$
 (ここでMoはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケルおよびコバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Cはリン、テルル、アンチモン、ス

ズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガンおよび亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素およびOは酸素を表わす。また、a, b, c, d, e, f, g, h, x はそれぞれMo, W, Bi, Fe, A, B, C, DおよびOの原子数を表わし $a = 1 \sim 2$ と固定したとき、 $b = 0 \sim 10$, $c = 0.1 \sim 10$, $d = 0.1 \sim 20$, $e = 2 \sim 20$, $f = 0 \sim 10$, $g = 0 \sim 4$, $h = 0 \sim 30$ および x は各々の元素の酸化状態により定まる数値をとる。)

(2) イソブチレン或はターシャリーブタノールからメタクロレインおよびメタクリル酸を接触気相酸化反応によって製造するための下記一般式で示される触媒物質を含有してなる触媒を調製するに際し、未焼成の触媒原料粉末を遠心流動コーティング装置に投入し、 $2 \sim 10 \text{ mm}$ の平均直径の大きさに造粒せしめたのちこれを焼成し、その比表面積が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、その細孔容積が 0.1

～1.0 cc/g の範囲内にあり、かつ、その細孔径分布において細孔径直径が1～10 μm および0.1～1 μm 未満の範囲にそれぞれ集中した分布を有する物性を有する触媒を得ることを特徴とする再現性に優れたイソブチレン或はターシャリーフタノール酸化用触媒の製造方法。

Mo a W b Bi c Fe d Ae B f C g D h O x
(ここでMo はモリブデン、W はタングステン、Bi はビスマス、Fe は鉄、A はニッケルおよびコバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、B はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、C はリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガンおよび亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、D はシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素およびO は酸素を表わす。また、a, b, c, d, e, f, g, h, x はそれぞれMo, W, Bi, Fe, A, B, C, D およびO の原子数を表

- 3 -

気相酸化反応によりメタクロレイン(さらに有効成分としてのメタクリル酸も)を高収率で製造するために種々の触媒が提案されている。これらは主として触媒を構成する成分およびその比率の選択にかかわるものであるが、中には触媒物性の選択やその再現性ある製法に関するものである。特に後者においてオレフィンの酸化やアンモオキシレーション反応に使用されるモリブデン、ビスマスおよび鉄を含有してなる触媒組成物に関しても表面積、細孔容積、細孔径などの触媒物性について少なからず提案があるが、いまだ満足すべき水準にあるものは見い出されていない。

たとえば表面積に関する開示としては特公昭47-21081号、特公昭44-13488号、特公昭55-36384号、特公昭56-24658号、特公昭56-28180号、特公昭58-29139号の各公報に0.01～50 m²/g の範囲でそれぞれ記載されているが、その特定にも拘らずいずれも反応温度が高いにも拘らず活性が低かったり、あるいはメタクロレインの選択率が低かったりして工業触媒として十分ではない。また細孔

- 5 -

わし a = 12 と固定したとき、b = 0～10, c = 0.1～1.0, d = 0.1～2.0, e = 2～20, f = 0～10, g = 0～4, h = 0～30 および x は各々の元素の酸化状態により定まる数値をとる。)

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はイソブチレン或はターシャリーフタノールからメタクロレインおよびメタクリル酸を製造するに適したモリブデン、鉄およびビスマスにさらにコバルトおよび/またはニッケルを必須に含有してなる酸化触媒およびそれを製造する方法に関する。詳しく述べると、本発明は高い活性を有し、耐久性に優れたイソブチレン或はターシャリーフタノール酸化用触媒として特異な物性を付与せしめてなるものを提供するものであり、かつ当該触媒を容易に再現性よく製造する方法に関するものである。

[従来の技術]

イソブチレン或はターシャリーフタノール接触

- 4 -

容積に関する開示としては特開昭 57-119837号公報があり、ここに於て0.2～0.4 cc/g が好ましいと記載されているがその実施例は主にアンモオキシレーションでの開示であり、セルロース等の有機物質を添加して細孔径をコントロールしている。細孔径に関する公報としては同じく特開昭57-119837号公報に於て平均細孔半径2000 Å以上が好ましいとされている。特公昭 58-113141号公報には細孔径としては100 Åより小さい直径のものが3%未満である必要があるという記載がなされているが、開示される触媒はいずれも活性が低くイソブチレン或はターシャリーフタノール酸化により高収率でメタクロレインおよびメタクリル酸を製造するための工業触媒としての性能は具備していない。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明者らは触媒物性に関する規制は触媒表面積のみ、細孔容積のみ、又は平均細孔径、細孔径分布のみで決定されるものではなく触媒表面積、細孔容積および細孔径分布の三者が統合されてな

- 6 -

る物性が触媒に付与されてはじめて工業的に優れた触媒が得られるものと考えた。

固定床或は移動床等の反応装置を用いてイソブチレン或はターシャリーブタノール酸化反応によりメタクロレインとメタクリル酸を製造する場合、通常触媒は適当な大きさのペレットとして用いられる場合が多い。このようなペレット触媒は打錠成形機、押し出し成形機、製丸機、転動造粒機等を用いて成形されるが触媒性能を低下せしめることなく成形することは困難な場合が多く、且つえられる触媒の性能には再現性の乏しい場合が大半である。

〔問題を解決しようとするための手段〕

そこで本発明者等は各種成形機を用いて触媒ペレットを製造する際に生じる触媒性能の変化の原因を究明すべく鋭意検討した結果Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、O（ここでMoはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケルおよびコバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金

- 7 -

なことは1~10 μ mの範囲の細孔の有する細孔容積の割合が0.1~1 μ m未満の範囲の細孔の有する細孔容積の割合よりも大きい事が触媒性能にとっては大切な条件である。

通常細孔径が小さい方の細孔は表面積や細孔容積への寄与は大きいが、本発明における反応や触媒系を限定した場合、活性及び有効な反応生成物への選択性に寄与する細孔はより小さい細孔径、すなわち0.1~1.0 μ m未満の範囲に分布する割合が多くなるだけでは不十分であり、1~10 μ mの範囲にもより多くの細孔が共存することにより性能も向上する事がわかった。そしてこの知見に基づき本発明者等が特定の物性を有する触媒を製造する方法として鋭意検討を進めた結果、造粒する前の未焼成触媒粉体を遠心流動コーティング装置により成形すると、他の通常の触媒の成形法に比較して、極めて再現性に優れ、かつ優れた触媒性能を示す触媒の得られることを見出し本発明を完成するに至った。通常、触媒成形法として球状形態を製造する場合、転動式造粒法、マルメ

- 9 -

風、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガンおよび亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素およびOは酸素を表わす。)を成分として含む触媒原料は成形方法次第で触媒性能の低下が大幅になること、性能及び物性値がバラツクことがわかった。その主な原因は成形時に触媒の細孔が規制され、そのために触媒の表面積や細孔容積および細孔径が規制されることがわかった。そこで上記成分を含有する性能の優れた触媒として表面積、細孔容積、細孔分布について検討したところ表面積1~20m²/g、その細孔容積が0.1~1.0cc/g且つ細孔径分布が直径として1~10 μ mおよび0.1~1 μ m未満の範囲にそれぞれ集中して分布を有するという物性上の三条件が満たれる必要のあることを見出した。ここで細孔径分布について重要

- 8 -

ライザー成形法、流動層造粒法などがあり、円柱状形態を製造する場合は、押し出し成形法や打錠成形法が採用される。しかしこのような成形法を採用した場合、触媒性能を低下せしめることなく成形することは困難なことが多く、性能にもバラツキが多く、再現性に乏しい場合が多い。これに対して本発明で使用される遠心流動コーティング装置を用いると、簡単に生産性が良く、且つ、本発明で限定する特定の表面積、細孔容積及び細孔径分布を有する球状或いは粒状触媒を再現性よく製造できることが判明した。更に遠心流動コーティング装置での成形は粒度分布の狭い触媒が得られ、その形状が粒状或は球状であることで触媒の機械的強度が高く、圧損が少なく摩耗に対する抵抗性が高く、反応装置への充填や抜き出しが容易であるなどの利点がある。

ところで遠心流動コーティング装置及びその使用法は粉末材料の造粒法の一手法として公知である。例えば特公昭46-10878号公報に於て医薬品の糖衣をコーティングする方法とその装置として開

- 10 -

示されており、又特公附52-17292号公報に於ては遠心流動コーティング装置により粒状コアを触媒及び／又は担体で被覆することの特徴とする粒状触媒や触媒担体の製法として開示されている。

本発明は、この方法を上記で特定した酸化物触媒の製造に適用するもので、単に水等を結合剤として用いるだけで、或は場合によっては焼成時に燃焼又は揮発によって触媒中に細孔を与える物質を併用して、容易に上記の如く規制された表面積、細孔容積及び細孔径分布を有する触媒が製造可能であり、且つ物理的強度の強い球状あるいは粒状触媒を得ることができるのである。

遠心流動コーティング装置による製造例として成形前の未焼成酸化物、組成物又は酸化物に変換していない前段階の触媒原粒組成物の粉末を遠心流動コーティング装置に投入し熱風を送入しながら、且つ水などの結合剤を散布しながら造粒を行なわしめ、所望の大きさに成長した粒子を回分式あるいは連続式に取り出し、次いでこれを必要に応じて乾燥した後、焼成することからなる方法が

- 11 -

ンプン等の使用が可能であり又アルコールやアセトンなどの有機溶剤でも使用可能である。

本発明に使用される触媒は下記一般式で示される。

$$Mo^a W^b Bi^c Fe^d Ae Bf Cg Dh Ox$$

(ここでMoはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケルおよびコバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群からえらばれた少なくとも1種の元素、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガンおよび亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素およびOは酸素を表わす。また、a, b, c, d, e, f, g, h, xはそれぞれMo, W, Bi, Fe, A, B, C, D及びOの原子数を表わしa=12と固定したとき、b=0~10, c=0.1~10, d=0.1~20, e=2~20,

- 13 -

挙げられる。

本発明においては触媒は不活性な担体で希釈したりまたは当該不活性担体に担持された構成でも使用できる。造粒成形にあたっては、あらかじめ触媒自体を原粉体粒度の10倍程度の顆粒状にしたものを核として使用するのが好ましい。もちろんこの核として不活性担体も使用できる。不活性担体としてシリコンカーバイド、シリカ、 α -アルミナ、グラファイト、その他耐火物等の公知のものが挙げられる。粒径を成長させるコーティング用触媒粉末は100メッシュ以下に調整しておくのが好ましい。本発明にて規定する表面積、細孔容積及び細孔径分布を有する触媒を再現性よく製造するには、例えばポリビニールアルコールやステアリン酸等の添加を触媒粉末調製時に行ったり、成形時に触媒粉体に添加することも可能である。場合によっては触媒の粉化度をより少なくさせねばならない場合にはウスカやガラス繊維を加えることも可能である。又粉体結合剤として水、セルロース、硝酸アンモニウム、グラファイト、デ

- 12 -

f=0~10, g=0~4, h=0~30およびxは各々の元素の酸化状態により定まる数値をとる。)。触媒の焼成は400~700℃の温度で特に450~550℃の範囲で空気気流中ないし窒素気流中焼成するのが好ましい。

本発明による触媒相酸化反応は原料ガス組成として1.0~10容積%のイソブチレン或はターシャリーブタノール、3~20容積%の分子状酸素、0~60容積%の水蒸気及び20~80容積%の不活性ガスたとえば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを前記のようにして調製された触媒上に250~450℃の温度範囲および常圧~1.0気圧の圧力下、空間速度300~5000hr⁻¹(STP)で導入することによって遂行される。

次に実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本明細書における転化率、選択率および合計単流収率はそれぞれ次の通り定義される。

- 14 -

転化率 =

反応したイソブチレンまたはター
シャリーブタノールのモル数
供給したイソブチレン又はター
シャリーブタノールのモル数

× 100

選択率 =

生成したメタクロレイン或は
メタクリル酸のモル数
反応したイソブチレン或はター
シャリーブタノールのモル数

× 100

合計単位収率 =

生成したメタクロレインお
よびメタクリル酸のモル数
供給したイソブチレン或はター
シャリーブタノールのモル数

× 100

例 I (触媒原料懸濁液の調製)

水 10 l に硝酸コバルト 14.56kg、硝酸第 2 鉄

- 15 -

くして得られた球状粒子を空気流通下 500℃で 6
時間焼成した。この触媒酸化物の酸素を除く元素
組成は原子比で

Mo12 W2 Co10 B11Fe1S11.35 Cs0.4であ
った。

例 I-1-2 (遠心流動コーティング法)

例 I-1-1 における結合剤として水のかわりに
40 重量%の硝酸アンモニウム水溶液を用いた
以外は全く同様の調製を行った。

例 I-2-1 および I-2-2 (打錠成形法)

懸濁液-Aの一部を加熱攪拌蒸発乾固せしめて
ブロック状態で乾燥器内、空気流通下 200℃で 5
時間乾燥した。この乾燥ブロックを 100メッシュ
以下に粉砕した。この粉末にカーボン粉末 2 重量
%加えて、5mmφ×5mmHに打錠成形し、これを
空気流通下 500℃で 6 時間焼成し触媒 (I-2-
1) を調製した。同様の操作をくり返して触媒
(I-2-2) を調製した。

例 I-3-1 および例 I-3-2

(押し出し成形法)

- 17 -

2.02kg を溶解させた。また硝酸ピスマス 2.43
kgを濃硝酸 300ml と水 1200mlの硝酸水溶液に溶解
させた。これとは別に、水 30 l を加熱攪拌しつ
つ、その中にパラモリブデン酸アンモニウム
10.59kg、パラタングステン酸アンモニウム

2.65kg をそれぞれ混入溶解し、この溶液に上記
2つの硝酸塩水溶液の混合物を滴下混合し、つ
いで硝酸セシウム 390gを 1 l の水に溶解した水溶
液さらに 20 重量%濃度のシリカゾル 2.03kg を
順次添加混合し懸濁液を得た。(懸濁液-Aとす
る。)

例 I-1-1 (遠心流動コーティング法)

懸濁液-Aの一部を加熱攪拌をつづけながら蒸
発乾固したのちブロック状で乾燥器中にて 200℃
で 5 時間乾燥し 100メッシュ以下に粉砕し、粉体
を得た。

まず平均 1mmφのα-アルミナ粒子を遠心流動
コーティング装置に投入し続いて結合剤として蒸
留水を用い、上記の粉体を 90℃の熱風を通しな
がら投入し平均直径 5mmφの球状に造粒した。か

- 16 -

懸濁液-Aの一部を蒸発させながら押し出し成
型可能なまでに濃縮し 5mmφ×5mmLとなるよう
に押し出し成形した。この成形品を空気流通下
500℃で 6 時間焼成し触媒 (I-3-1) を調製
した。同様の操作をくり返して触媒 (I-3-2)
を調製した。

例 I-4 (マルメライザー成形法)

懸濁液-Aの一部を外部加熱により濃縮熱処理
し、押し出し成型可能なまで濃縮し、これを押し出
し成形機にて 6mmφ×4~7mmLに成形後、マル
メライザーにかけて 3mm×5mmの楕円形とし、こ
れを空気流通下 500℃で 6 時間焼成し触媒 (I-
4) を調製した。

例 I-5 (転動造粒法)

懸濁液-Aの一部を加熱攪拌蒸発乾固せしめ
たものをブロック状で乾燥器中にて 200℃で 5 時
間乾燥したのち約 100メッシュ以下に粉砕し、粉
体を得た。転動造粒機にてまず平均 1mmφのα-
アルミナ粒子を投入し、続いて上記の粉体を投入
し、80℃の熱風と結合剤として蒸留水を用いて

- 18 -

下 500℃で6時間焼成し触媒 (I-5) を調製した。

例 I-6 (製丸機法)

懸濁液-Aの一部を外部加熱により濃縮熱処理し、500℃焼成飛散物重量が50重量%の泥状物を得た。この泥状物質を通常の製丸機にて平均直径5mmφの形状に造粒した。この球状物を空気流通下500℃で6時間焼成し触媒 (I-6) を調製した。

例 I (反応テスト)

上記で得られた触媒 I-1~6 の活性試験を次の方法で行った。各触媒1500ccを直径25.4mmφの鋼鉄製反応管に充填しイソブチレン6容量%、酸素13.2容量%、水蒸気15容量%、窒素65.8容量%から成る組成の混合ガスを導入し反応温度330~340℃で空間速度1600hr⁻¹で反応を遂行した。その結果を表-1に示す。

- 19 -

表-1

例	成形法	表面積 m ² /g	細孔容積 cc/g	細孔分布		反応温度 ℃	イソブチレン 転化率	選 択 率		合 計 単流収率
				A*1	B*2			メタクロレイン	メタクリル酸	
例 I-1-1	遠心流動 コーティング法	3.0	0.420	58	39	330	99.3	85.1	3.4	87.9
例 I-1-2	"	2.9	0.415	56	40	330	99.5	86.0	3.0	88.6
例 I-2-1	打錠成形法	1.8	0.312	23	75	340	98.0	83.7	3.7	85.7
I-2-2	"	2.1	0.300	20	78	340	97.5	84.2	3.2	85.2
I-3-1	押し出し成形法	2.2	0.350	35	63	340	98.6	84.0	3.5	86.3
I-3-2	"	2.0	0.372	31	66	340	98.1	84.4	3.0	85.7
I-4	マルメライザー法	2.1	0.342	37	61	340	98.7	84.1	3.4	86.4
I-5	転動造粒法	2.7	0.372	42	55	340	98.2	84.7	2.2	85.3
I-6	製丸機法	2.6	0.321	35	63	340	97.8	84.1	2.7	84.9

*1 直径1~10μmの間の細孔が占める細孔容積の全細孔容積に対する比率(%) (以下同様)
 *2 直径0.1~1μm未満の間に細孔が占める細孔容積の全細孔容積に対する比率(%) (以下同様)

例Ⅱ（触媒の調製とその再現性）

例Ⅰで調製したと同様の懸濁液を調製し、4等分して4バッチ分とした。この4バッチ分は各種成形法に適した原料用として粉体或は粘土状物質を調製し、例Ⅰ-1～6シリーズと同一成形法で成形し性能の比較を行い同一成形法内での再現性の確認を行った。但し同一成形法については全く同一手順、同一条件で4バッチの触媒を独立に調製した。又性能試験法は例Ⅰ-1～6シリーズでの方法に従った。但し例Ⅱ-1については例Ⅰ-1-1に従った。その結果を表-2に示す。

表-2から明らかな様に遠心流動コーティング法により成形した場合には物性値の振れ幅が小さく且つ触媒の性能の点でも高活性であり且つその振れ幅が狭い事より再現性よく触媒が調製されている事がわかる。他方他の成形法で成形した触媒に於ては全く同一条件にて成形しているにも拘らず、バッチによっては本発明に規定する細孔径分布を有さないものができる。触媒性能にしても優れた触媒を再現性よく得る方法としては遠心流動コー

ティング法より劣ることが判る。

- 21 -

- 22 -

表-2

例	成形法	バッチ No.	表面積 m ² /g	細孔容積 cc/g	細孔分布		反応温度 ℃	イソブチレン 転化率	選択率		合計 単流収率
					A [※]	B [※]			メタクロレイン	メタクリル酸	
例Ⅱ-1	遠心流動 コーティング法	1	2.9	0.417	58	40	330	99.2	85.3	3.6	88.2
"	"	2	3.0	0.420	59	40	330	99.0	85.2	3.5	87.8
"	"	3	2.9	0.418	60	38	330	99.4	85.6	3.2	88.2
"	"	4	3.1	0.420	59	40	330	99.3	85.3	3.5	88.2
例Ⅱ-2	打錠成形法	1	1.7	0.312	20	77	340	98.1	83.6	3.5	85.4
"	"	2	1.5	0.297	19	80	340	97.6	83.1	3.5	84.5
"	"	3	1.1	0.253	24	75	340	97.2	83.7	3.6	84.9
"	"	4	2.0	0.330	18	80	340	98.2	82.2	3.2	85.8
例Ⅱ-3	押し出し成形法	1	2.4	0.380	35	63	340	98.9	84.1	3.3	86.4
"	"	2	2.1	0.292	31	66	340	98.1	82.7	3.4	84.5
"	"	3	1.8	0.270	38	59	340	97.6	83.6	3.3	84.8
"	"	4	2.2	0.350	30	66	340	98.5	82.1	3.2	84.0
例Ⅱ-4	マルメライザー法	1	2.5	0.301	35	64	340	98.1	82.7	3.4	84.5
"	"	2	2.0	0.295	28	71	340	97.2	82.5	3.4	83.5
"	"	3	2.2	0.300	30	68	340	97.8	83.5	3.2	84.8
"	"	4	2.6	0.312	37	61	340	98.3	82.1	3.4	84.0

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26

[illegible]

を用い例 I におけると同様に調製して懸濁液を

を用い例 I におけると同様に調製して懸濁液を
得た。(懸濁液—C とする)

例Ⅳ-1 (遠心流動コーティング法)

懸濁液-Cの一部を例I-1-1と同様の方法で処理し、放媒化した。この放媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で

Mo12 W2 Co7B13FeS11.35 L10.1Na0.3
であった。

例Ⅳ-2-1, Ⅳ-2-2 (押し出し成形法)

恩潤液-Cの一部を例I-3の方法に従って処理し炭媒化した。

例Ⅳ 反応テスト

例Ⅳ-1~2でえた触媒を用い例Ⅰにおけると同様に反応を行った。結果を表-3に示す。

例 V (触媒原料懸濁液の調製)

例 I においてパラタングステン酸アンモニウム
の後に 8.5% オルトリン酸 115.3g を加えること
また硝酸セシウムのかわりに硝酸タリウム 532.7
g を用いること以外は全く例 I におけると同様に
調製して懸濁液を得た。(懸濁液 - D とする)

例 V-1 (遠心流動コーティング法)

懸濁液-Dの一部を例 I-1-1 と同様の方法で処理し、触媒化した。この触媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で

Mo12 W2 Co10 B11 Fe1S11.35 Ti10.4P0.2であった。

例 V-2-1, V-2-2 (マルメライザー法)

懸濁液-Dの一部を例 I-4 の方法に従って処理し触媒化した。

例 V (反応テスト)

例 V-1~2 でえた触媒を用い例 I におけると同様に反応を行った。結果を表-3 に示す。

例 VI (触媒原料懸濁液の調製)

例 I において硝酸コバルトのかわりに硝酸ニッケル 11.6kg を用いること、また硝酸セシウム 1950 と同時に硝酸マグネシウム 1282g と硝酸カルシウム 1180.7g を用いること以外は全く例 I におけると同様にして懸濁液を得た。(懸濁液-E とする)

例 VI-1 (遠心流動コーティング法)

懸濁液-Eの一部を例 I-1-1 と同様の方法

- 27 -

Mo12 W2 N18B11Fe1S11.35 Cs0.2Ba1.0 Sr1.0 であった。

例 VI-2-1, VI-2-2 (製丸法)

懸濁液-Fの一部を例 I-6 の方法に従って処理し、触媒化した。

例 VI (反応テスト)

例 VI-1~2 でえた触媒を用い、例 I におけると同様に反応を行った。結果を表-3 に示す。

例 VII (触媒原料懸濁液の調製)

例 I においてパラタングステン酸アンモニウムを用いないこと、また硝酸第2鉄は 6.06kg、硝酸コバルトは 10.2kg、硝酸セシウムは 97.5g、20重量%シリカ含有のゾル 16.5kg としてこのシリカゾルを添加する前に硝酸鉛を 1656g 用いること以外は例 I におけると同様に調製し懸濁液を得た。(懸濁液-G)

例 VII-1 (遠心流動コーティング法)

懸濁液-Gの一部を例 I-1-1 と同様の方法で処理し、触媒化した。この触媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で

- 29 -

で処理し、触媒化した。この触媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で

Mo12 W2 N18B11Fe1S11.35 Cs0.2Mo1.0 Ca1.0 であった。

例 VI-2-1, VI-2-2 (転動造粒法)

懸濁液-Eの一部を例 I-5 の方法に従って処理し、触媒化した。

例 VI (反応テスト)

例 VI-1~2 でえた触媒を用い例 I におけると同様に反応を行った。結果を表-3 に示す。

例 VI (触媒原料懸濁液の調製)

例 VI において硝酸マグネシウムと硝酸カルシウムの代わりに硝酸バリウム 1306.7g と硝酸ストロンチウム 1058.1g を用いる以外は、全く例 I におけると同様に懸濁液を得た。(懸濁液-F とする)

例 VI-1 (遠心流動コーティング法)

懸濁液-Fの一部を例 I-1-1 と同様の方法で処理し、触媒化した。この触媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で

- 28 -

Mo12 Co7B11Fe1S11.1 Cs0.1Pb1.0 であった。

例 VII-2-1, VII-2-2 (打錠成形法)

懸濁液-Gの一部を例 I-2 の方法に従って処理し、触媒化した。

例 VII (反応テスト)

例 VII-1~2 でえた触媒を用い例 I におけると同様に反応を行った。結果を表-3 に示す。

例 IX (触媒原料懸濁液の調製)

例 I においてパラタングステン酸アンモニウム、硝酸セシウムを用いないこと、硝酸第2鉄は 6.06kg を使用しまた硝酸コバルトおよびシリカゾルのかわりにそれぞれ硝酸ニッケル 8.7kg および二酸化チタン 399g を用いること、また三酸化アンチモン 2.9kg をパラモリブデン酸アンモニウムと同時に添加する事、さらに二酸化チタンの前に酸化第二スズ 753.4g と二酸化テルル 399.0g を添加すること以外は例 I と全く同様に調製し、懸濁液を得た。(懸濁液-H とする)

例 IX-1 (遠心流動コーティング法)

- 30 -

懸濁液-Hの一部を例I-1-1と同様の方法で処理し、触媒化した。この触媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で

Mo12 N16B11Fe3Ti1Sb2.0Sn1Te0.5であった。

例IX-2-1, IX-2-2 (押し出し成形法)

懸濁液-Hの一部を例I-3の方法に従って処理し、触媒化した。

例IX (反応テスト)

例IX-1~2でえた触媒を用い、例Iにおけると同様に反応を行った。結果を表-3に示す。

例X (触媒原料懸濁液の調製)

例Iにおいてパラタングステン酸アンモニウムを用いないこと、硝酸コバルトは7.3kg、硝酸第2鉄は24.2kgそれぞれ用いること、また硝酸セシウムのかわりに硝酸カリウム252.7gを用いること、またシリカゾルの代わりに硝酸アルミニウム1875.6gを用いること以外は、全く例Iにおけると同様に調製し、懸濁液を得た。(懸濁液-Iとする)

- 31 -

例XI-1 (遠心流動コーティング法)

懸濁液-Jの一部を例I-1-1と同様の方法で処理し、触媒化した。この触媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で

Mo12 Co6B11Fe1Zr1Cs0.4Co1Mn1Zn1Nb0.5であった。

例XI-2-1, XI-2-2 (転動造粒法)

懸濁液-Jの一部を例I-5の方法に従って処理し、触媒化した。

例XI (反応テスト)

例XI-1~2でえた触媒を用い例Iにおけると同様に反応を行った。結果を表-3に示す。

- 33 -

例X-1 (遠心流動コーティング法)

懸濁液-Iの一部を例I-1-1と同様の方法で処理し、触媒化した。この触媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で

Mo12 Co5B11Fe0.12Al1.0K0.5であった。

例X-2-1, X-2-2 (マルメライザー法)

懸濁液-Iの一部を例I-4の方法に従って処理し、触媒化した。

例X 反応テスト

例X-1~2でえた触媒を用い、例Iにおけると同様に反応を行った。結果を表-3に示す。

例XI (触媒原料懸濁液の調製)

例Iにおいてパラタングステン酸アンモニウムを用いないこと、シリカゾルの代わりに硝酸ジルコニル1336.3gを用いること、硝酸コバルトは8.7kgを用いること、さらに最後に硝酸セリウム2171.1g、硝酸マンガン1435.2g、硝酸亜鉛1487.4gおよび五酸化ニオブ664.5gを用いること以外は全く例Iにおけると同様に調製し懸濁液を得た。(懸濁液-Jとする)

- 32 -

表-3

例	成形法	表面積 m ² /g	細孔容積 cc/g	細孔分布		反応温度 ℃	イソブチレン 転化率	選 択 率		合 計 単 流 収 率
				A ⁺	B ⁺			メタクロレイン	メタクリル酸	
例Ⅲ-1	遠心流動 コーティング法	3.5	0.453	59	38	330	98.8	85.7	4.0	88.6
Ⅲ-2-1	打錠成形法	2.1	0.334	28	71	340	95.1	83.1	4.4	83.2
Ⅲ-2-2	"	2.6	0.342	23	76	340	97.7	82.6	4.2	84.8
例Ⅳ-1	遠心流動 コーティング法	3.7	0.400	57	42	330	97.9	80.6	3.5	82.3
Ⅳ-2-1	押し出し成形法	2.7	0.351	36	62	340	97.1	78.0	4.5	80.1
Ⅳ-2-2	"	2.5	0.312	31	68	340	96.3	76.2	4.1	77.3
例Ⅴ-1	遠心流動 コーティング法	2.6	0.376	53	45	330	95.0	86.0	2.2	83.8
Ⅴ-2-1	マルメライザー法	2.6	0.312	32	67	340	94.7	84.1	2.1	81.6
Ⅴ-2-2	"	2.5	0.307	30	69	340	94.0	84.0	1.9	80.7
例Ⅵ-1	遠心流動 コーティング法	3.0	0.357	56	42	330	98.9	81.2	3.5	83.8
Ⅵ-2-1	転動造粒法	3.0	0.314	42	56	340	98.0	79.5	3.2	81.0
Ⅵ-2-2	"	2.6	0.287	37	61	340	97.2	79.2	3.1	80.0
例Ⅶ-1	遠心流動 コーティング法	3.4	0.326	62	37	330	98.1	79.3	3.5	80.5
Ⅶ-2-1	製丸機法	2.5	0.302	41	56	340	96.2	78.1	4.1	79.1
Ⅶ-2-2	"	2.4	0.298	32	66	340	97.0	77.5	4.2	79.2

34

表-3 続き

例	成形法	表面積 m ² /g	細孔容積 cc/g	細孔分布		反応温度 ℃	イソブチレン 転化率	選 択 率		合 計 単 流 収 率
				A ⁺	B ⁺			メタクロレイン	メタクリル酸	
例Ⅷ-1	遠心流動 コーティング法	3.2	0.321	63	35	330	93.5	78.9	3.0	76.6
Ⅷ-2-1	打錠成形法	1.6	0.301	21	78	340	91.0	77.1	2.5	72.4
Ⅷ-2-2	"	1.4	0.278	28	71	340	89.2	70.2	2.4	71.9
例Ⅸ-1	遠心流動 コーティング法	3.3	0.376	62	36	330	89.6	78.1	3.0	72.7
Ⅸ-2-1	押し出し成形法	2.6	0.342	41	57	340	89.1	76.0	2.5	69.9
Ⅸ-2-2	"	2.5	0.310	29	69	340	88.0	75.1	3.0	68.7
例Ⅹ-1	遠心流動 コーティング法	2.9	0.362	57	42	330	94.8	76.0	4.0	75.8
Ⅹ-2-1	マルメライザー法	2.8	0.314	35	62	340	94.1	71.9	5.0	72.4
Ⅹ-2-2	"	2.4	0.276	27	70	340	93.6	70.3	5.5	70.9
例Ⅺ-1	遠心流動 コーティング法	3.8	0.396	64	35	330	93.2	74.0	6.0	74.6
Ⅺ-2-1	転動造粒法	3.5	0.351	42	56	340	92.7	71.2	6.2	71.7
Ⅺ-2-2	"	3.2	0.306	36	61	340	92.0	69.5	6.1	69.6

例 X II

例 II-1 のバッチ NO. 1 でえられた触媒を用い、イソブチレンの代りにターシャリーブタノールを用いて反応を行った。反応テストは例 II の反応テスト条件においてイソブチレンの代りにターシャリーブタノール 6 容置 % とした以外は全く同様の反応を行った。(従って、ターシャリーブタノールの脱水反応後の平均ガス組成は、イソブチレン 5.66 容置 %、酸素 12.45 容置 %、水蒸気 19.81 容置 %、窒素 62.08 容置 % となった。) 反応の結果は、ターシャリーブタノール転化率 100 モル %、メタクロレイン選択率 84.9 %、メタクリル酸選択率 3.4 %、イソブチレン 1.3 % となり、イソブチレンをターシャリーブタノールにかえてもほぼ同様の結果である事がわかった。

例 X III

例 II-1 のバッチ NO. 2 でえられた触媒を用いて 8000 時間長時間テスト反応を行った。反応テスト方法は例 II と同様であった。反応開始温度は

330℃ であったが 8000 時間の間に反応温度は 10℃ だけあげるだけで十分であった。8000 時間時点の反応結果は反応温度 340℃ でイソブチレン転化率 98.7 %、メタクロレイン選択率 85.3 %、メタクリル酸選択率 3.2 % であり殆ど変化なかった。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

- 36 -

- 37 -